Aus dem Röntgen-Institut der Universität Bern
(Direktor: Prof. Dr. A. Zuppinger)
Arbeit unter Leitung von Herrn P. D. Dr. W. Minder.

Über den Einfluss von Lösungsgenossen bei der Strahlenoxydation von Ferrosulfat in wässeriger Lösung

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Medizinischen Fakultät der Universität Bern

vorgelegt von

Werner Helmlin

von Luzern

VERLAG P. G. KELLER - WINTERTHUR 1961

1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547620_0111

Aus dem Röntgen-Institut der Universität Bern
(Direktor: Prof. Dr. A. Zuppinger)
Arbeit unter Leitung von Herrn P. D. Dr. W. Minder

WERNER HELMLIN

Über den Einfluss von Lösungsgenossen bei der Strahlenoxydation von Ferrosulfat in wässeriger Lösung

VERLAG P. G. KELLER - WINTERTHUR 1960

Von der Medizinischen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. A. Zuppinger zum Druck als Dissertation genehmigt.

Bern, den 8. Dezember 1956

Der Dekan der Medizinischen Fakultät:
Prof. Dr. W. WILBRANDT

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. EINLEITUNG

Seit mehreren Jahren nimmt die Erforschung der Wirkungen von ionisierenden Strahlungen insbesondere auf biologische Objekte einen immer wichtigeren Platz in den naturwissenschaftlichen Disziplinen ein. Die Gründe hierzu sind die folgenden:

Zunächst will man in den Naturwissenschaften ganz allgemein die grosse Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen der objektiven Natur nach einheitlichen Gesichtspunkten ordnen. Wohl der wichtigste dieser Gesichtspunkte ist derjenige der immanenten Eigenschaften der Atome und ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen. Der weitaus wesentlichste Zweck der heutigen naturwissenschaftlichen Forschungsarbeit besteht darin, Erscheinungsformen oder Änderungen eines Objektes so weit wie möglich mit seinem atomaren Bau und seiner atomaren Zusammensetzung in Beziehung zu bringen.

Nicht nur die exakten Naturwissenschaften, sondern auch die biologische Forschung haben weitgehend dieses Ziel. Die Biochemie wie die Biophysik wollen die Erscheinungen ihres Objektes hinsichtlich seiner atomaren bzw. molekularen Struktur und Zusammensetzung abklären, unter Verwendung von Begriffen und Methoden, welche der Chemie und der Physik entnommen sind.

Bei strahlenbiologischen Experimenten besteht in ganz besonderer Weise die Möglichkeit der Anwendung exakter Methoden und Eingriffe sowie die weitgehende Variation derselben. Ein wesentliches Ziel ist die Aufklärung der so wichtigen Primäreffekte. Diese sind ihrer Natur nach molekularer oder atomarer Bedeutung.

Die Strahlenbiologie scheint deshalb vielleicht dazu berufen, an der Abklärung der Probleme, die mit dem Begriff „Leben" zusammenhängen, in entscheidendem Masse mitzuarbeiten.

Die erfolgreiche Anwendung von Strahlen in der medizinischen Therapie hängt neben der exakten Dosierung in erster Linie von der genauen Kenntnis ihres Wirkungsmechanismus ab. Es besteht deshalb

auch ein enormes praktisches Interesse, hier möglichst weitgehend Klarheit und Aufschluss zu erhalten.

Das Hauptproblem der heutigen Strahlenforschung ist die Aufklärung des „biologischen Primäreffektes" der Strahlenwirkung, das heisst des Reaktionskomplexes, der auf den quantenhaften Schwächungsakt im bestrahlten Objekte unmittelbar folgt.

Die lebende Zelle selbst bietet wegen ihrer unüberblickbaren Mannigfaltigkeit zu grosse Schwierigkeiten, um die grundsätzlichen Gesetzmässigkeiten abzuleiten. Untersuchungen an genau definierten Modellsystemen dagegen erlauben hierfür weit klarere Formulierungen, welche auf ihre Übertragbarkeit auf das biologische Objekt zu prüfen sind. Es ist ohne Zweifel schon möglich geworden, an solchen Modellen wesentliche Fragen teilweise aufzuklären und beachtliche Fortschritte zu erzielen.

Die folgende Arbeit soll zu dieser Forschungsaufgabe einen experimentellen Beitrag leisten.

2. PROBLEMSTELLUNG

Von den an sich gegebenen Möglichkeiten der Interpretation biologischer Strahlenwirkungen sind in der letzten Zeit eigentlich nur noch zwei zur Diskussion und Entscheidung übrig geblieben. Beide Anschauungen basieren auf den quantenhaften Erscheinungen der Strahlenschwächung und nehmen den einzelnen Schwächungsakt zum Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen. Die eine dieser Anschauungen hat in früheren Jahren einen sehr weitgehenden Ausbau erfahren, so dass man von der „Treffer-Theorie" der biologischen Strahlenwirkung spricht. Demgegenüber sind die Überlegungen auf Grund radiochemischer Betrachtungen der Wirkungen von ionisierenden Strahlungen auf biologische Objekte heute noch nicht so weit gediehen. Das liegt im wesentlichen an den sehr zahlreichen und verwickelten Möglichkeiten der Wirkung und damit an den Schwierigkeiten einer eindeutigen Interpretation. Die an sich realitiv einfache radiochemische Reaktion bildet ja nur den Anfang eines äusserst mannigfaltigen Systems von Reaktionsketten, von dem die der Beobachtung unterliegende Erscheinung, die gemessene Strahlenreaktion, ein mehr oder weniger willkürlich herausgegriffenes Glied bedeutet.

Die Frage nach dem biologischen Primäreffekt der Strahlenwirkung kann am Objekt der Strahlenbiologie, an der lebenden Zelle selbst, nicht primär aufgeklärt werden. Die Reaktionsmöglichkeiten sind hier viel zu zahlreich und viel zu mannigfaltig. Man weiss deshalb noch nicht, an welchen Bestandteilen der lebenden Substanz die Röntgenstrahlen besonders angreifen, und welche besonderen Reaktionen dabei auftreten. Sicher ist hierbei allerdings schon, dass von einer zahlenmässig eng begrenzten Reaktionsgruppe nicht die Rede sein kann.

Es erscheint somit notwendig, die Änderung der chemischen Zusammensetzung möglichst einfacher Systeme unter dem Einfluss kurzwelliger Strahlen zu studieren und soweit wie möglich zu interpre-

tieren. Dabei müssen Systeme gewählt werden, bei denen die Reaktionsprodukte auch ihrerseits wieder möglichst einfach sind und quantitativ erfasst werden können.

Versuche an Modellsubstanzen in Form von wässerigen Lösungen ergeben eindeutig und mit Sicherheit einen *indirekten Strahleneffekt* auf dem Umweg über das Lösungsmittel Wasser. Primär wird das Wasser durch die Strahlung energetisch beeinflusst, und dieser Einfluss wird auf die darin dispergierte, reaktionsfähige Substanz übertragen. Da die Ionisation des Systems diskontinuierlich und räumlich-zeitlich eng begrenzt erfolgt, muss zwischen den Orten der Ionisation im Lösungsmittel und den Orten der Wirkung an der darin dispergierten Substanz eine *Energiewanderung* über relativ grosse Distanzen, die ohne Verlust erfolgt, eintreten.

Bestrahlungsversuche an Modellsubstanzen unter genau definierten Bedingungen bieten die Möglichkeit, über die Primärvorgänge bei der biologischen Strahlenwirkung und die Art der Energieübertragung verbindliche Aufschlüsse zu erhalten. Die wichtigste Frage ist heute die, die Anteile der direkten resp. indirekten Wirkungen auf das reaktionsfähige System festzulegen. Es ist besonders die *Konzentrationsunabhängigkeit* des radiochemischen Umsatzes und dessen *linearer Verlauf* mit der Strahlendosis, wie er z.B. von *H. Fricke* und *St. Morse* [4, 5] mit Röntgenstrahlen und hier (*A. Liechti, W. Minder, F. Wegmüller* [10]) mit Radiumstrahlen an Ferrosulfatlösungen gefunden wurde, oder auch der Verlauf der Strahlenhydrolyse einfacher Halogenverbindungen (*G. Cronheim, P. Günther* [6]) nur durch einen indirekten Strahleneffekt über das Lösungsmittel, in den vorliegenden Fällen über das Wasser zu verstehen, und die H-Br-Bildung bei Bestrahlung von Äthylenbromid oder Bromoform geht überhaupt nur in Anwesenheit von Wasser vor sich (*F. Wegmüller, W. Minder* [13]).

Es erhebt sich die Frage: Ist der biologische Primäreffekt wesentlich eine Aktivierung des Wassers und damit ein im weiteren Sinne radiochemischer Vorgang, oder ist er eine direkte Veränderung der eng begrenzten strahlenempfindlichen Substanz. Im ersteren Fall müsste innerhalb gewisser Grenzen zum mindesten für die erste Folgereaktion ein linearer Verlauf mit der Dosis und Unabhängigkeit von der Konzentration gefunden werden. Das Wasser würde zur Zen-

tralsubstanz der Strahlenbiologie auf radiochemischer Grundlage. Im zweiten Fall ergäbe sich eine Reaktion nach den Gesetzen der Massenwirkung und damit ein exponentieller Verlauf.

Die als Energie gemessenen Röntgenstrahlenmengen, welche sehr auffällige Reaktionen an biologischen Objekten bewirken, sind sehr gering. So ist die Röntgenenergiezufuhr, die ausreichen würde, um einen Menschen in kurzer Zeit zu töten (1000 r auf den ganzen Körper von 75 kg), ziemlich genau so gross wie die Energiemenge, die dem Körper zugeführt würde beim Trinken eines Löffels warmen Wassers (ca. 150 cal.).

Für $FeSO_4$ ergibt sich bis zu Verdünnungen von Mol./25000 dieselbe Ionenausbeute wie für höhere Konzentrationen bis Mol./5, so dass die Wahrscheinlichkeit des Umsatzes zwischen den Konzentrationen von 1 Ferroion auf etwa 280 Moleküle Wasser bis zu 1 Ferroion auf 1,4 Millionen Wassermoleküle unverändert bleibt. Es ist also für die Oxydation eines Ferroions völlig gleichgültig, ob die Energie des durch die Strahlung aktivierten Wassermoleküls linear nur über etwa 6 oder aber über 115 Wassermoleküle transportiert werden muss.

Vergleichbare Verhältnisse für die Existenz eines Energietransportes zwischen dem Ort der Strahlenschwächung und dem Ort der Strahlenwirkung ergeben sich auch aus den Resultaten von *F. Wegmüller* [13] an Äthylenbromid, wo eine Konzentration von 1 $C_2H_4Br_2$ Molekül auf ca. 2600 H_2O Moleküle vorlag, und beim Abbau der Thymonucleinsäure, bei der sich eine Reaktionseinheit von ziemlich genau dem zehnfachen Molekulargewicht der reagierenden Substanz berechnen liess.

Bei der Bestrahlung von Modellsystemen in Form verdünnter Lösungen wird weitaus der grösste Teil der Strahlenenergie durch das Wasser aufgenommen, denn das Wasser ist ja mengenmässig weit vorherrschend. Da trotzdem die gesamte Strahlung wirksam ist, muss eine Energiewanderung durch das Wasser stattfinden.

Die Energiewanderung ist wahrscheinlich die wichtigste Voraussetzung der biologischen Strahlenwirkung. Sie erklärt beispielsweise die Tatsache, dass kleinste Ionendichten (ein ionisiertes Atom auf ca. 20000000 nicht ionisierte bei 1000 r) relativ sehr grosse Wirkungen haben können.

Es ist deshalb von höchstem Interesse, die Form dieser Energieübertragung aufzuklären. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten der Energieübertragung. 1. elektronische Übertragung und 2. Wanderung durch Diffusion. Im ersteren Fall ist das Vorhandensein eines geordneten, periodischen Molekularsystems notwendig, wie es etwa ein Kristall darstellt. Deshalb findet diese Form der Energieübertragung besonders in Kristallen und vielleicht auch in Riesenmolekülen mit periodischem Aufbau (Eiweiss, Nucleinsäuren) statt. Elektronischer Energietransport erscheint aber deshalb biologisch weniger wahrscheinlich, weil dieser ein weitgehend geordnetes Molekülsystem (Kristall) voraussetzt, und ein Bestrahlungseffekt bei Wasser gerade in fester Phase praktisch völlig ausbleibt.

Die Energiewanderung durch Diffusion muss experimentell prüfbar sein, da die Diffusionsgeschwindigkeit mit der absoluten Temperatur ansteigt. Ferner ist die Diffusion als solche an die freie Beweglichkeit der Moleküle gebunden. Bei Erhöhung der Temperatur müsste sich also eine Verstärkung der Strahlenwirkung ergeben, wenn die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung kleiner wäre als eins, und beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase müsste die Strahlenwirkung unterdrückt werden.

Experimentell konnte bisher nicht bewiesen werden, ob bei Temperaturerhöhung eine Verstärkung der Strahlenwirkung eintritt. Aber eindeutig wurde gezeigt, dass Wasser, Ferrosulfat, Chlorbenzol und andere Stoffe in fester Phase in wässeriger Lösung durch α-Strahlen und Röntgenstrahlen nicht verändert werden können (*Duane* und *Scheuer*, *Minder* und *Liechti* [2]).

Somit ist erstens bewiesen, dass die Strahlenwirkung mit der Beweglichkeit der Moleküle *(Brown'sche Molekularbewegung)* zusammenhängt, und zweitens zeigen die Zersetzungsversuche an Wasser, dass die Strahlung selbst hier nicht direkt an den durch sie primär erfassten Molekülen angreift, sondern dass auch in diesem Fall komplizierte Diffusionsvorgänge stattfinden müssen. Es wäre sonst nicht einzusehen, weswegen die Reaktion in fester Phase ausbleibt. Demgegenüber sind einige Versuche bekanntgeworden, bei denen auch feste Körper umgewandelt werden (Glycocoll, Fettsäuren).

Wenn nun dem System Wasser–Ferrosulfat eine weitere Kompo-

nente in verhältnismässig hoher Konzentration zugesetzt wird, nimmt das System einen wesentlich anderen Charakter an, und zwar wird dadurch einerseits die Wassermenge verändert, und andererseits kommt noch ein neuer *Lösungsgenosse* dazu. Lösungsgenossen beeinflussen die Strahlenwirkung stark. Dafür können verschiedene Beispiele angeführt werden: Wenn man Paradichlorbenzol Äther beifügt, wird es durch die Strahlen nicht mehr oder fast nicht mehr beeinflusst, der Effekt fällt auf ganz kleine Bruchteile ab. Das gleiche Verhalten zeigen Enzyme und Fermente und sogar „Lösungen" von Viren (*Dale*, *Lea*, *Minder*, *Mullis* [9, 11].) Ähnliche Versuche sind aus der Photochemie bekannt, Chloroform zur Narkose z.B. wird dadurch stabilisiert, dass man 1% Alkohol zufügt; das lichtempfindliche Chloroform wird nun durch das rote Licht, das durch die braune Flasche durchgeht, nicht mehr zersetzt.

Über das System Wasser–Ferrosulfat sind recht viele röntgenchemische Resultate bekannt.

1. Der Bestrahlungseffekt steigt proportional der Dosis an.
2. Der Effekt ist sehr weitgehend unabhängig von der Konzentration.
3. Man erhält damit relativ sehr genaue Resultate, weil der Effekt gross und die Messung sauber durchführbar ist.

Die Proportionalität und Konzentrationsunabhängigkeit sind Beweise dafür, dass die Strahlung primär sicher am Wasser angreift.

Unter diesen Voraussetzungen ist es interessant zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man das Dispersionsmittel verändert, d.h. wie vorhin erwähnt wurde, man dem System Wasser–Ferrosulfat eine weitere Komponente in grösseren Konzentrationen beifügt und ihm damit einen wesentlich anderen Charakter gibt.

Die Substanzen, die für diesen Zweck in Frage kommen, dürfen durch die Bestrahlung nicht, oder nur unwesentlich verändert werden, um die spätere Messung nicht zu stören. Glyzerin und Aceton weisen diese Eigenschaften auf.

In der vorliegenden Arbeit ist die Aufgabe gestellt, solche Systemveränderungen durch Lösungsgenossen herzustellen, zu bestrahlen, und die dabei auftretenden Veränderungen zu kontrollieren.

3. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE UND METHODEN

Als Grundsystem der Versuche wurde Wasser und Ferrosulfat, und zwar mit H_2SO_4 angesäuerte Ferrosulfatlösung von $^n/_{500}$ Konzentration gewählt.

10 cm³ dieses Systems wurden zunächst mit Röntgenstrahlen während 5′; 10′; 15′; (2,5′; 7,5′; 12,5′) mit dem Kontaktapparat, 50 kV, ohne Filter, Dosisleistung 2600 r/Min. bestrahlt. Eine Quarzschale, die durch Röntgenstrahlen nicht verändert wird, enthielt die Substanz. Das Ansatzstück des Röntgentubus hatte einen Abstand von genau 1 mm von der Oberfläche der bestrahlten Lösung. Sobald die Bestrahlung beendet war, wurde der Effekt durch Titration mit einer $^n/_{500}$ $KMnO_4$-Lösung gemessen. Zu jedem einzelnen Bestrahlungswert wurde ein Kontrollwert von 10 cm³ des unbestrahlten Systems mittitriert. Nach vier Bestrahlungsreihen resultierte eine Oxydationskurve, die sich mit derjenigen von *H. Fricke* und *St. Morse* deckt. Die Werte der Versuche sind in 4 Tabellen zusammengefasst. Durch Subtrahieren der Menge verbrauchter $^n/_{500}$ $KMnO_4$-Lösung nach Bestrahlen von der Menge verbrauchter $^n/_{500}$ $KMnO_4$-Lösung ohne Bestrahlung erhalten wir einen Wert, der zur Ermittlung der Kurve in den graphischen Darstellungen dient.

Zeit	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des bestrahlten Systems	Differenz	Mittelwert der Differenz der 1. und 2. Bestrahlungsreihe
1. Bestrahlungsreihe				
2,5′	8,70	8,41	0,29	0,34
5′	8,76	8,20	0,56	0,58
7,5′	8,72	7,81	0,91	0,92
10′	8,84	7,55	1,29	1,20
12,5′	8,85	7,30	1,55	1,47
15′	8,70	7,05	1,65	1,59
2. Bestrahlungsreihe				
2,5′	8,74	8,35	0,39	0,34
5′	8,73	8,13	0,60	0,58
7,5′	8,80	7,86	0,94	0,92
10′	8,79	7,68	1,11	1,20
12,5′	8,68	7,28	1,40	1,47
15′	8,68	7,14	1,54	1,59

Zeit	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des bestrahlten Systems	Differenz	Mittelwert der Differenz der 3. und 4. Bestrahlungsreihe
3. Bestrahlungsreihe				
2,5′	8,74	8,44	0,30	0,27
5′	8,70	8,18	0,52	0,54
7,5′	8,78	7,90	0,88	0,97
10′	8,76	7,74	1,02	1,03
12,5′	8,87	7,42	1,45	1,43
15′	8,72	7,06	1,66	1,70
4. Bestrahlungsreihe				
2,5′	8,68	8,44	0,24	0,27
5′	8,72	8,16	0,56	0,54
7,5′	8,86	7,80	1,06	0,97
10′	8,70	7,65	1,05	1,03
12,5′	8,76	7,34	1,42	1,43
15′	8,74	7,00	1,74	1,70

In einer zweiten Versuchsserie wurde diesem Grundsystem eine 10% Glyzerin-Lösung zugesetzt, und zwar in abgestuften Verdünnungen von 9 cm^3 $FeSO_4$ + 1 cm^3 Glyzerin bis 2 cm^3 $FeSO_4$ + 8 cm^3 Glyzerin und während 5′; 10′; 15′; (2,5′; 7,5′; 12,5′) wie vorhin bestrahlt. Zu jedem Bestrahlungswert wurde wiederum ein Kontrollwert des unbestrahlten Systems mit $^n/_{500}$ $KMnO_4$ mittitriert. Die Versuche wurden zweimal durchgeführt, um genauere Werte zu erhalten. In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengefasst.

Erste Versuchsreihe			Zweite Versuchsreihe		Differenz			
Zeit	Standard-wert	Bestrah-lungs-wert	Standard-wert	Bestrah-lungs-wert	Erste Versuchs-reihe	Zweite Versuchs-reihe	Durch-schnitt	Streu-ung
9 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Glyzerin (10%)								
2,5′	11,48	10,60	11,42	10,20	0,88	1,22	1,05	± 0,17
5′	11,38	9,82	11,18	9,66	1,56	1,52	1,54	± 0,02
7,5′	11,38	9,28	11,22	9,28	2,10	1,94	2,02	± 0,08
10′	11,17	8,40	11,04	8,50	2,77	2,54	2,66	± 0,11
12,5′	11,38	8,25	11,16	8,08	3,13	3,08	3,10	± 0,03
15′	11,44	7,76	11,44	7,65	3,68	3,79	3,73	± 0,05
8 cm³ $FeSO_4$ + 2 cm³ Glyzerin								
2,5′	10,68	9,95	11,24	10,25	0,73	0,99	0,87	± 0,14
5′	10,98	9,44	10,74	9,29	1,54	1,45	1,50	± 0,04
7,5′	11,25	9,04	10,81	9,05	2,21	1,76	1,98	± 0,22
10′	11,28	8,70	11,15	8,66	2,58	2,49	2,54	± 0,04
12,5′	10,86	7,95	10,91	7,85	2,91	3,06	2,98	± 0,07
15′	10,70	7,50	11,10	7,56	3,20	3,54	3,37	± 0,17
6 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Glyzerin								
2,5′	8,90	7,78	8,81	7,94	1,12	0,87	0,98	± 0,14
5′	8,80	7,18	8,78	7,30	1,62	1,48	1,55	± 0,07
7,5′	8,75	6,58	8,79	6,60	2,17	2,19	2,18	± 0,01
10′	8,71	5,86	8,94	5,68	2,85	3,26	3,00	± 0,20
12,5′	8,92	5,44	8,82	5,50	3,48	3,32	3,45	± 0,08
15′	8,92	4,88	8,90	4,70	4,04	4,20	4,12	± 0,08
4 cm³ $FeSO_4$ + 6 cm³ Glyzerin								
2,5′	6,16	5,12	6,52	5,40	1,04	1,12	1,08	± 0,04
5′	6,60	4,40	6,52	4,35	2,20	2,17	2,19	± 0,02
7,5′	6,54	3,73	6,48	3,78	2,81	2,70	2,76	± 0,05
10′	6,50	3,09	6,51	3,40	3,41	3,11	3,26	± 0,15
12,5′	6,55	2,45	6,44	2,56	4,10	3,88	3,99	± 0,11
15′	6,50	1,58	6,46	1,90	4,92	4,56	4,74	± 0,18
2 cm³ $FeSO_4$ + 8 cm³ Glyzerin								
2,5′	3,44	2,21	3,59	2,25	1,23	1,34	1,28	± 0,05
5′	3,56	1,28	3,54	1,34	2,28	2,20	2,24	± 0,04
7,5′	3,50	0,70	3,51	0,68	2,80	2,83	2,82	± 0,02

Von grundlegender Bedeutung ist die Feststellung, ob eine 10% Glyzerin-Lösung durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlen im Sinne einer Oxydation verändert wird oder nicht. Vier verschiedene Kontrollmessungen zeigen eindeutig, dass die Substanz Glyzerin durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlen nicht im Sinne der Messung verändert wird, wenn diese kein $FeSO_4$ enthält.

10 cm³ 10% Glyzerin-Lösung verbrauchen nach einer Bestrahlungsdauer von 10′: *0,09 cm³ n/500 $KMnO_4$-Lösung* (1. 0,14 n/500 verbrauchte $KMnO_4$; 2. 0,09 n/500 $KMnO_4$; 3. 0,10 n/500 $KMnO_4$; 4. 0,04 n/500 $KMnO_4$).

Wird die Glyzerin-Lösung nicht bestrahlt, bleibt der $KMnO_4$-Verbrauch praktisch gleich: *0,11 cm³ n/500 $KMnO_4$* (1. 0,16 n/500 $KMnO_4$; 2. 0,12 n/500 $KMnO_4$; 3. 0,09 n/500 $KMnO_4$; 4. 0,08 n/500 $KMnO_4$).

In der 3. Versuchsserie war die Aufgabe gestellt, dem System Wasser–Ferrosulfat Aceton zuzufügen.

Wie in den vorherigen Versuchsreihen wurden auch hier abgestufte Verdünnungen von 9 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Aceton bis 2 cm³ $FeSO_4$ + 8 cm³ Aceton, während 5′; 10′; 15′; (2,5′; 7,5′; 12,5′) ebenfalls mit dem Röntgenkontaktapparat bestrahlt. Dazu wurden Kontrollwerte der unbestrahlten Substanz mit n/500 $KMnO_4$-Lösung mittitriert.

Folgende Tabellen bringen die erhaltenen Werte zur Darstellung:

Erste Versuchsreihe			Zweite Versuchsreihe		Differenz			
Zeit	Standard-wert	Bestrahlungs-wert	Standard-wert	Bestrahlungs-wert	Erste Versuchsreihe	Zweite Versuchsreihe	Durchschnitt	Streuung
9 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Aceton								
2,5′	8,60	8,20	8,62	8,24	0,40	0,38	0,39	± 0,01
5′	8,58	7,80	8,60	7,80	0,78	0,80	0,79	± 0,01
7,5′	8,62	7,42	8,64	7,38	1,20	1,26	1,23	± 0,02
10′	8,62	7,04	8,64	6,98	1,58	1,66	1,62	± 0,04
12,5′	8,60	6,64	8,66	6,68	1,96	1,98	1,97	± 0,01
15′	8,58	6,39	8,64	6,20	2,19	2,44	2,32	± 0,13
8 cm³ $FeSO_4$ + 2 cm³ Aceton								
2,5′	7,88	7,44	7,95	7,44	0,44	0,51	0,47	± 0,04
5′	7,98	7,06	7,88	7,08	0,92	0,80	0,86	± 0,06
7,5′	7,90	6,68	7,88	6,58	1,22	1,30	1,28	± 0 04
10′	7,96	6,32	7,98	6,30	1,64	1,68	1,67	± 0,02
12,5′	7,98	5,96	7,96	6,00	2,02	1,96	1,99	± 0,03
15′	7,90	5,64	7,90	5,66	2,26	2,24	2,25	± 0,01
6 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Aceton								
2,5′	6,10	5,72	6,24	5,70	0,38	0,54	0,46	± 0,08
5′	6,17	5,52	6,15	5,54	0,65	0,61	0,63	± 0,02
7,5′	6,10	5,06	6,00	5,03	1,04	0,97	1,00	± 0,04
10′	6,05	4,76	6,07	4,75	1,29	1,32	1,30	± 0,02
12,5′	6,04	4,43	6,08	4,45	1,61	1,63	1,62	± 0,01
15′	6,08	4,12	6,06	4,10	1,96	1,96	1,96	± 0,00
4 cm³ $FeSO_4$ + 6 cm³ Aceton								
2,5′	4,14	4,00	4,13	3,88	0,14	0,25	0,19	± 0,06
5′	4,08	3,56	4,15	3,54	0,52	0,61	0,56	± 0,05
7,5′	4,18	3,34	4,19	3,33	0,84	0,86	0,85	± 0,01
10′	4,13	3,08	4,14	3,06	1,05	1,08	1,06	± 0,02
12,5′	4,14	2,76	4,18	2,75	1,38	1,43	1,40	± 0,03
15′	4,16	2,48	4,15	2,47	1,68	1,68	1,68	± 0,00
2 cm³ $FeSO_4$ + 8 cm³ Aceton								
2,5′	2,00	1,76	2,08	1,75	0,24	0,33	0,28	± 0,05
5′	2,02	1,48	2,00	1,45	0,54	0,55	0,54	± 0,01
7,5′	2,00	1,22	2,05	1,24	0,78	0,81	0,79	± 0,02
10′	2,02	0,98	2,04	0,97	1,04	1,07	1,05	± 0,02
12,5′	2,05	0,84	2,04	0,83	1,21	1,21	1,21	± 0,00
15′	2,10	0,74	2,08	0,74	1,36	1,34	1,35	± 0,01

Aceton wird ebenfalls durch die Bestrahlung im Sinne oxydierbarer Stoffbildung kaum oder nicht angegriffen. Je vier verschiedene Messungen vor und nach Bestrahlen beweisen diese Tatsache. 10 cm³ Aceton verbrauchen nach 10′ Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: *0,02 cm³ n/500 $KMnO_4$* (1. 0,03 n/500 $KMnO_4$; 2. 0,01 n/500 $KMnO_4$; 3. 0,04 n/500 $KMnO_4$; 4. 0,02 n/500 $KMnO_4$).

Unbestrahltes Aceton verbraucht: *0,05 cm³ n/500 $KMnO_4$-Lösung* (1. 0,04 n/500 $KMnO_4$; 2. 0,05 n/500 $KMnO_4$; 3. 0,05 n/500 $KMnO_4$; 4. 0,06 n/500 $KMnO_4$).

Zum Schluss wurde das Grundsystem Wasser–Ferrosulfat allein, dann das System Wasser–Ferrosulfat + Glyzerin 10% und schliesslich Wasser–Ferrosulfat + Aceton einer Bestrahlung mit 100 mg Radium ausgesetzt. Die Strahlungsintensität betrug 16,5 r/Min. ± 0,1 gemessen mit Victoreen Dosimeter.

5 cm³ der jeweiligen Lösung befanden sich in einem verschlossenen Quarzreagensglas, das mit einer koaxial angeordneten zylinderischen Radiummoulage umgeben war. Die Bestrahlung erfolgte durch die Quarzglaswand hindurch.

Zunächst wurde das Grundsystem Wasser–Ferrosulfat allein bestrahlt und eine unbestrahlte Probe während der Bestrahlungsdauer stehen gelassen. Nach Beendigung der Bestrahlung wurden beide Lösungen titriert und die Differenz der Werte ausgerechnet.

Diese Versuchsreihe ergab dieselben Resultate, wie sie schon früher mit Radiumstrahlen erhalten wurden (*A. Liechti, W. Minder* und *F. Wegmüller*). Sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
$FeSO_4$ 5 cm³			
25	4,73	4,23	0,50
48	4,80	3,61	1,19
73	4,51	3,19	1,32
113	4,56	2,19	2,37
135	4,50	1,62	2,88
170	4,53	0,94	3,59
199	4,48	0,13	4,35

Wie in den Versuchen mit Röntgenstrahlen wurden diesem Grundsystem in verschiedenen Verdünnungen 10% Glyzerin-Lösung hinzugesetzt und zwar in Abstufungen von 4 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Glyzerin bis 1 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Glyzerin. Zu jedem Wert erfolgte Mittitration eines Kontrollwertes unbestrahlter Lösung.

Über die Werte der verschiedenen Bestrahlungen orientieren nachstehende Tabellen:

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
4 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Glyzerin (10%)			
23	5,67	4,49	1,18
46	5,54	3,70	1,84
79	5,58	2,70	2,88
116	5,66	1,88	3,78
153	5,41	0,55	4,86
144	5,38	0,58	4,80

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
3 cm³ $FeSO_4$ + 2 cm³ Glyzerin			
24	4,44	3,30	1,14
27	4,56	2,40	2,16
72	4,30	1,45	2,85
91	4,38	0,50	3,88

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
2 cm³ $FeSO_4$ + 3 cm³ Glyzerin			
6	3,20	2,67	0,53
23	3,19	1,82	1,37
40,5	3,24	1,14	2,10

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
1 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Glyzerin			
6	1,78	1,30	0,48
15	1,80	0,79	1,01
17	1,89	0,68	1,21

Dem Grundsystem Wasser–Ferrosulfat wurde im letzten Versuch Aceton zugefügt und zwar in den gleichen Verdünnungen wie vorhin: 4 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Aceton bis 1 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Aceton und bestrahlt. 5 cm³ unbestrahlter Lösung wurden wie üblich mittitriert.

Die erhaltenen Werte zeigen die Tabellen:

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
4 cm³ $FeSO_4$ + 1 cm³ Aceton			
23	3,98	3,28	0,70
47	4,16	2,66	1,50
75	4,26	2,06	2,20
95	4,02	1,58	2,44
120	4,22	0,90	3,32
137	4,18	0,68	3,50

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
3 cm³ $FeSO_4$ + 2 cm³ Aceton			
8	3,28	2,90	0,38
21	3,20	2,30	0,90
64	3,20	1,10	2,10
91	3,18	0,42	2,66

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
2 cm³ $FeSO_4$ + 3 cm³ Aceton			
7	2,30	2,00	0,30
23	2,44	1,44	1,00
40	2,36	0,90	1,46
55	2,34	0,44	1,90

Std.	Standardwert des unbestrahlten Systems	Bestrahlungswert des Systems	Differenz beider Werte
1 cm³ $FeSO_4$ + 4 cm³ Aceton			
19	1,14	0,64	0,50
5	1,22	1,08	0,14

In den ausgeführten Versuchen zeigt es sich, dass das System Wasser–Ferrosulfat, wenn ihm Glyzerin zugesetzt wird, durch Bestrahlung wesentlich *stärker* oxydiert wird, und zwar ist der Effekt ungefähr verdoppelt. In den graphischen Darstellungen verlaufen sowohl in den Versuchen mit Radiumstrahlen als auch mit Röntgenstrahlen die Kurven praktisch linear.

Wenn dem System Wasser–Ferrosulfat Aceton hinzugefügt wird, ergeben sich sehr ähnliche Verhältnisse. Es findet ebenfalls eine *Verstärkung* der Strahlen-Oxydation statt, allerdings in einem etwas geringeren Ausmass. Die Kurven in den graphischen Darstellungen verlaufen hier noch deutlicher linear als bei Glyzerin, besonders in den Versuchen mit Röntgenstrahlen.

Diese Resultate lassen darauf schliessen, dass die Beifügung von Glyzerin, bzw. Aceton zum System Wasser–Ferrosulfat bei Bestrahlen eine Verstärkung der Strahlenoxydation ergibt. Es ist interessant, diese Erscheinung noch näher zu untersuchen (Darstellung der Resultate in Tafeln I, II, III).

Bei der Messung der Resultate, d.h. bei der Titration, fällt auf,

dass die Beimischung sowohl von Glyzerin als auch vonAceton zum System Wasser–Ferrosulfat schon vor der Bestrahlung einen grösseren Verbrauch von n/500 $KMnO_4$ ergibt als beim System Wasser–Ferrosulfat allein. Und zwar ist der $KMnO_4$-Verbrauch relativ am grössten, wenn kleine Mengen Glyzerin bzw. Aceton beigefügt werden, und nimmt bei grösseren Beimischungen wieder ab. Glyzerin ergibt höhere Verbrauchswerte als Aceton (siehe graphische Darstellung IV). *Ohne* Ferrosulfat erfolgt sowohl bei Glyzerin als auch bei Aceton praktisch *keine* Reduktion von $KMnO_4$. Dieselbe ist bei den Gemischen deshalb keineswegs als eine einfache Addition zu betrachten, ebensowenig wie bei den bestrahlten Lösungen, sondern wird durch einen Umsatz bewirkt.

Es ist somit bewiesen, dass nicht nur die Bestrahlung, sondern gegenseitige Umsätze für die Verstärkung des Oxydationseffektes verantwortlich sind. Es soll nun gezeigt werden, ob und wie durch die Bestrahlung an sich eine Verstärkung der Oxydation eintritt.

Wenn wir die Werte von ($FeSO_4$ nach Bestrahlung) von den Werten ($FeSO_4$ + Aceton bzw. Glyzerin nach Bestrahlen) subtrahieren, erhalten wir die Werte Δ. Das ist die effektive Zunahme der Oxydation nach Bestrahlung. In Tafel V sind dieselben zusammengefasst und in Tafel VI und Tafel VII erfolgt die Darstellung in Kurven. In diesen Tafeln soll die Zunahme der Oxydation in Abhängigkeit von der Dosis gezeigt werden.

Dass auch eine weitere Zunahme der Oxydation mit der Konzentration des Lösungsgenossen Glyzerin oder Aceton erfolgt, bestätigen die Tafeln VIII und IX.

Tafel I

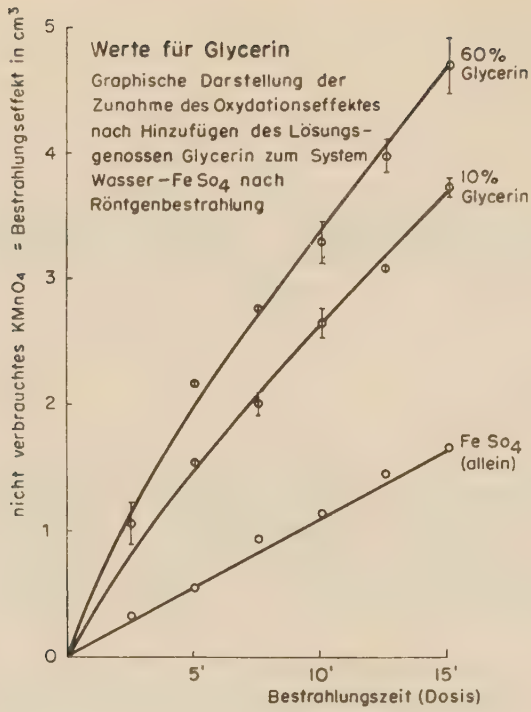
Tabellarische Zusammenfassung der Werte des Bestrahlungseffektes von $FeSO_4$ + Glyzerin mit Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosis)

Bestrahlungszeit (Dosis)	$FeSO_4$ 100%	$FeSO_4$ 90%	$FeSO_4$ 80%	$FeSO_4$ 60%	$FeSO_4$ 40%	$FeSO_4$ 20%
2,5′	0,31	1,05 ± 0,17	0,87 ± 0,14	0,98 ± 0,14	1,04 ± 0,04	1,28 ± 0,05
5′	0,56	1,54 ± 0,02	1,50 ± 0,04	1,55 ± 0,07	2,19 ± 0,02	2,24 ± 0,04
7,5′	0,94	2,02 ± 0,08	1,98 ± 0,22	2,18 ± 0,01	2,76 ± 0,05	2,82 ± 0,02
10′	1,12	2,66 ± 0,11	2,54 ± 0,04	3,05 ± 0,20	3,26 ± 0,15	
12,5′	1,46	3,10 ± 0,03	2,98 ± 0,07	3,40 ± 0,08	3,99 ± 0,11	
15′	1,65	3,73 ± 0,05	3,37 ± 0,17	4,12 ± 0,08	4,74 ± 0,18	

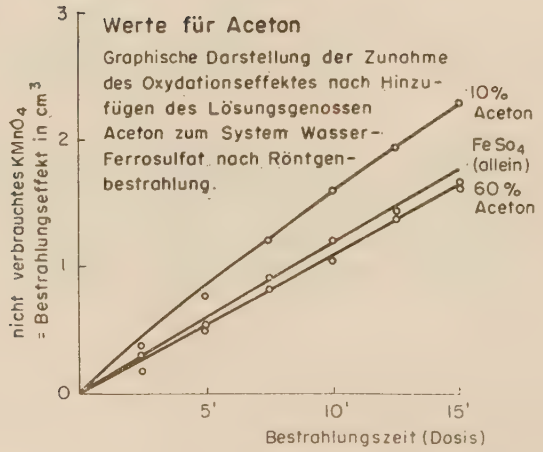
Tabellarische Zusammenfassung der Werte des Bestrahlungseffektes von $FeSO_4$ + Aceton mit Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (Dosis)

Bestrahlungszeit (Dosis)	$FeSO_4$ 100%	$FeSO_4$ 90%	$FeSO_4$ 80%	$FeSO_4$ 60%	$FeSO_4$ 40%	$FeSO_4$ 20%
2,5′	0,31	0,39 ± 0,01	0,47 ± 0,40	0,46 ± 0,08	0,19 ± 0,06	0,28 ± 0,05
5′	0,56	0,79 ± 0,01	0,86 ± 0,06	0,63 ± 0,02	0,56 ± 0,05	0,54 ± 0,01
7,5′	0,94	1,23 ± 0,02	1,28 ± 0,04	1,00 ± 0,04	0,85 ± 0,01	0,79 ± 0,02
10′	1,12	1,62 ± 0,04	1,67 ± 0,02	1,30 ± 0,02	1,06 ± 0,02	1,05 ± 0,02
12,5′	1,46	1,97 ± 0,01	1,99 ± 0,03	1,62 ± 0,01	1,40 ± 0,03	1,21 ± 0,00
15′	1,65	2,32 ± 0,13	2,25 ± 0,01	1,96 ± 0,00	1,68 ± 0,00	1,35 ± 0,01

Tafel II

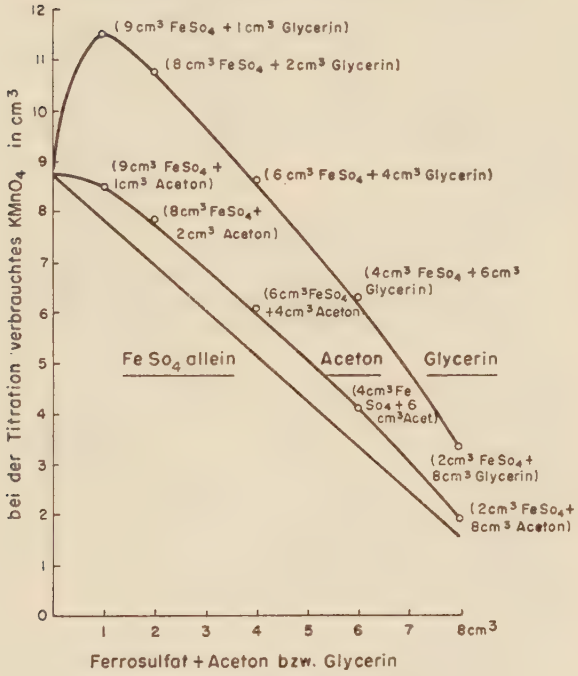


Tafel III



Tafel IV

Graphische Darstellung des Verbrauches von $KMnO_4$ bei verschiedenen Verdünnungen von Ferrosulfat + Glycerin bezw. Ferrosulfat + Aceton, unbestrahlt.



Tafel V

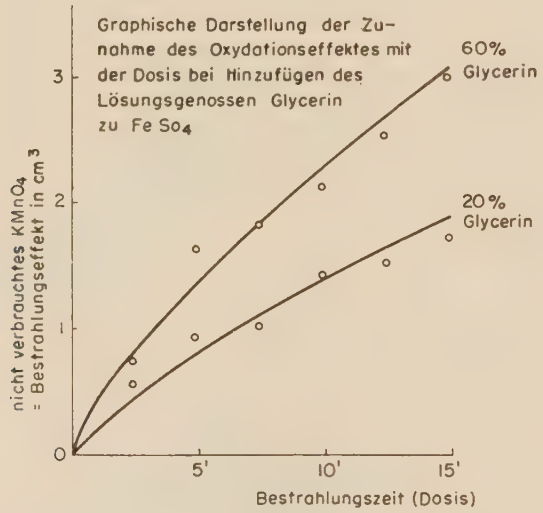
Δ-Werte für $FeSO_4$ + Aceton

Bestrahlungszeit (Dosis)	$FeSO_4$ 100%	$FeSO_4$ 90%	$FeSO_4$ 80%	$FeSO_4$ 60%	$FeSO_4$ 40%	$FeSO_4$ 20%
2,5′	—	0,08	0,16	0,15	— 0,12	— 0,03
5′	—	0,23	0,30	0,07	0,00	— 0,02
7,5′	—	0,29	0,34	0,06	— 0,09	— 0,15
10′	—	0,50	0,55	0,18	— 0,06	— 0,07
12,5′	—	0,51	0,53	0,16	— 0,06	— 0,25
15′	—	0,67	0,60	0,31	— 0,03	— 0,30

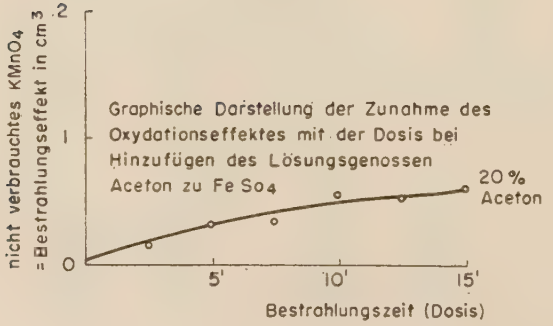
Δ-Werte für $FeSO_4$ + Glycerin

Bestrahlungszeit (Dosis)	$FeSO_4$ 100%	$FeSO_4$ 90%	$FeSO_4$ 80%	$FeSO_4$ 60%	$FeSO_4$ 40%	$FeSO_4$ 20%
2,5′	—	0,74	0,56	0,67	0,73	0,97
5′	—	0,98	0,94	0,99	1,63	1,68
7,5′	—	1,08	1,04	1,24	1,82	1,88
10′	—	1,54	1,42	1,93	2,14	
12,5′	—	1,64	1,52	1,94	2,53	
15′	—	2,18	1,72	2,37	3,09	

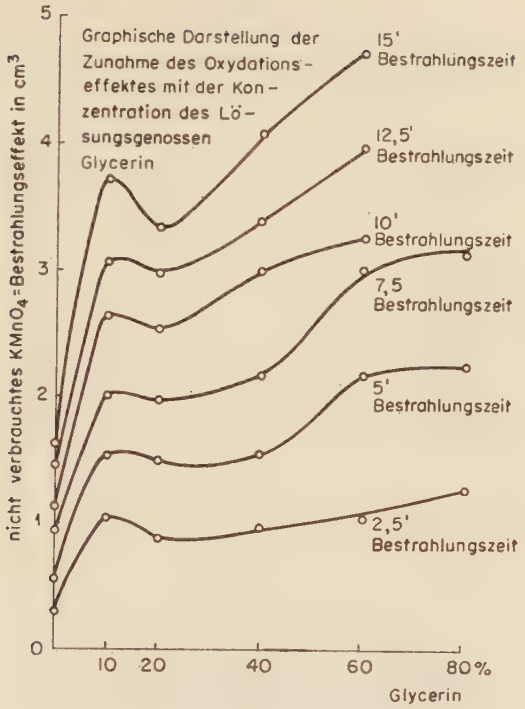
Tafel VI



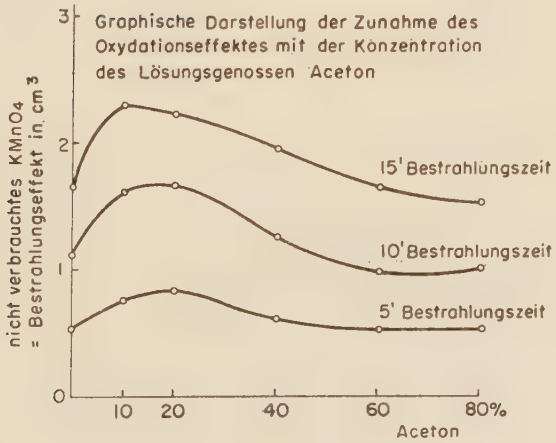
Tafel VII



Tafel VIII



Tafel IX

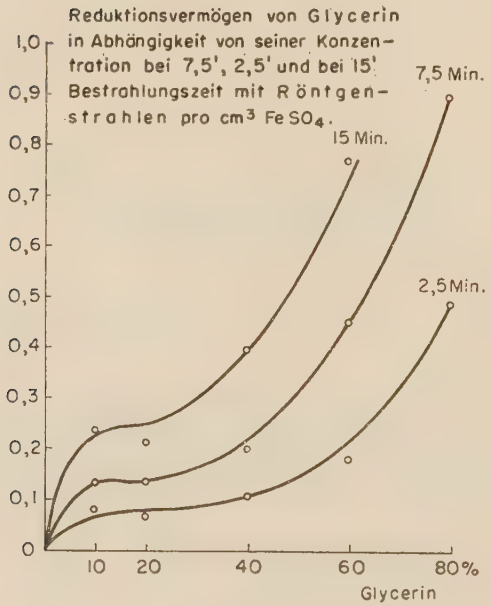


Tafel X

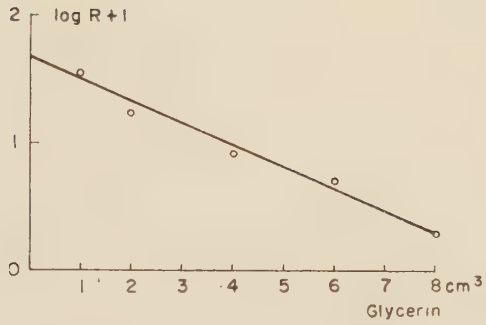
Reduktionsvermögen von Glyzerin in $FeSO_4$-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration

cm^3 $FeSO_4$ in 10 cm^3	$FeSO_4$ (allein)	Wirklicher Wert	Differenz (Glyzerin allein)	R = Reduktionsvermögen pro cm^3 Glyzerin	log R + 1
10	8,75	8,75	—	—	—
9	7,9	11,5	3,6	3,6	1,56
8	7,0	10,7	3,7	1,85	1,27
6	5,25	8,75	3,5	0,9	0,95
4	3,5	6,5	3,0	0,5	0,70
2	1,7	3,4	1,7	0,21	0,32

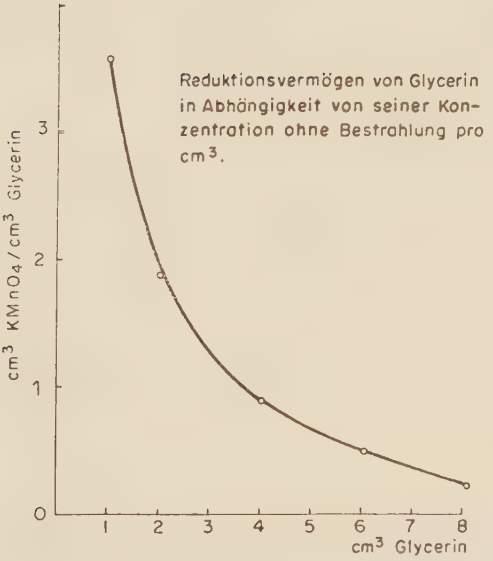
Tafel XI



Tafel XII



Tafel XIII



DISKUSSION UND INTERPRETATION

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgt zunächst das interessante Ergebnis, dass weder Aceton noch Glyzerin allein in wässriger Lösung ein wesentliches Reduktionsvermögen für $KMnO_4$ besitzen, d.h. sie werden bei der kurzzeitigen Titration nicht oxydiert. Sobald aber diesem System Ferroionen zugesetzt werden, so erhöht sich das Reduktionsvermögen erheblich. Die Erhöhung ist für Glyzerin bedeutend grösser als für Aceton, weswegen nur der Einfluss der ersteren Substanz eingehender diskutiert werden soll.

Trägt man zunächst die Erhöhung des Reduktionsvermögens des Gesamtsystems ($H_2O + FeSO_4 +$ Glyzerin) in Abhängigkeit der Glyzerinkonzentration bezogen auf 1 cm³ Glyzerin R auf, so resultiert die Kurve der Abb. XIII. Diese Zunahme fällt mit der Konzentration c exponentiell ab, wie durch die logarithmische Darstellung der Abb. XII bewiesen wird. Es gilt demnach der Ansatz:

$$-\frac{dR}{dc} = \sigma R; \quad R_c = R_o e^{-\sigma c}$$

$$c \to o; \quad R \to R_o; \quad \sigma = -\frac{1}{R}\frac{dR}{dc} = \frac{1}{c} \lg \frac{Ro}{R}$$

$$(\sigma) = (c^{-1}) = \left(\frac{cm^3}{Molekül}\right)$$

Der Wert von R_o d.h. des Reduktionsvermögens bei unendlich kleiner Glyzerinkonzentration kann der Abb. XII direkt entnommen werden: $\log R_o + 1 \approx 1{,}68$.

$$R_o \approx 4{,}8 \text{ cm}^3$$

Dieses Volumen entspricht dem theoretischen Grenzwert der Menge einer n/500 $KMnO_4$-Lösung, welche durch 1 cm³ einer 10% Glyzerin-Lösung bei unendlicher Verdünnung in n/500 $FeSO_4$-Lösung zusätz-

lich verbraucht würde. Die Anzahl der in 1 cm^3 n/500 vorhandenen KMO_4-Äquivalente beträgt: $6{,}02 \cdot 10^{20}/500 = 1{,}204 \cdot 10^{18}$. Weiter beträgt die Menge der in 1 cm^3 10% Glyzerin-Lösung enthaltenen Moleküle $8{,}25 \cdot 10^{20}$, und in der verwendeten $FeSO_4$-Lösung waren pro $cm^3 = 1{,}05 \cdot 10^{18}$ Fe^{++}-Ionen enthalten.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich der Koeffizient der Konzentrationsänderung des Reduktionsvermögens zu

$$\sigma = 0{,}47 \cdot 10^{-20} \frac{cm^3}{\text{Molekül Glyzerin}}$$

Dieser Wert bedeutet die relative Abnahme des Reduktionsvermögens, wenn pro cm^3 der Lösung 1 Molekül Glyzerin zugeführt wird. Der Koeffizient hat die Dimension einer reziproken Konzentration, also eines Volumens pro Molekül. Innerhalb dieses Volumens kann 1 Molekül Glyzerin eine Reduktionswirkung ausüben. Sein Radius beträgt ca. 11 Å.

Interessanter sind nun aber die Verhältnisse der Änderung des Reduktionsvermögens bei Bestrahlung. Tabelle I und Abb. II und Abb. III zeigen die entsprechenden Versuchsergebnisse. Zunächst wird die Strahlenoxydation bei Gegenwart von Glyzerin (und auch von Aceton) verstärkt. Diese Verstärkung ist relativ um so grösser, je grösser die Konzentration des Lösungsgenossen ist.

Die relative Zunahme der Strahlenoxydation ist in Abb. XI in Abhängigkeit von der Glyzerinkonzentration zur Darstellung gebracht worden. Dieselbe beträgt bei geringeren Konzentrationen bis zu etwa 3% Glyzerin pro cm^3 $FeSO_4$ nur etwa 13–15% der Strahlenoxydation von $FeSO_4$ allein und steigt dann bei grösseren Konzentrationen etwa exponentiell auf grössere Werte an. Die Zunahme ist relativ umso grösser, je höher die Strahlendosis gewählt wurde. Der Verlauf beweist, dass im System ($H_2O + Fe^{++} + SO_4^{--} + CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$) (ähnliches gilt in vermindertem Masse auch für Aceton $(CH_3)_2CO$ als Lösungsgenosse) zwischen der Strahlenoxydation von Fe^{++}-Ion und dem Lösungsgenossen ein Umsatz stattfinden muss. Bei den verwendeten Glyzerinkonzentrationen von 1–8 cm^3 10% Glyzerinlösung in 10 cm^3 des bestrahlten Systems waren zwischen $8{,}25 \cdot 10^{19}$ und $6{,}6 \cdot 10^{20}$

Moleküle $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ auf etwa $3 \cdot 10^{22}$ Moleküle H_2O vorhanden, d. h. 1 Molekül Glyzerin auf ca. 45 bis 260 Wassermoleküle. Gleichzeitig änderte sich die Fe^{++}-Konzentration im umgekehrten Sinne zwischen $1{,}05 \cdot 10^{18}$ Fe^{++}-Ionen (ohne Glyzerin) bis zu $0{,}21 \cdot 10^{18}$ Fe^{++}-Ionen pro cm^3 bei 80% Glyzerin, d. h. zwischen einem Fe^{++}-Ion auf $3{,}1 \cdot 10^4$ bis $15{,}5 \cdot 10^4$ Wassermoleküle.

Aus diesen Zahlen geht mit Deutlichkeit hervor, dass die Oxydationszunahme keineswegs durch eine einfache Vergrösserung der OH-Konzentration im Gesamtsystem bei Gegenwart von Glyzerin verstanden werden kann, sondern nur durch einen gegenseitigen Umsatz zwischen den primären Reaktionsprodukten des Wassers und des Glyzerins zusammen auf das veränderbare System Fe^{++}. Die maximale OH-Konzentration bei der höchsten Glyzerinkonzentration war ja nur um ca. 6% höher als in der reinen $FeSO_4$-Lösung.

Bei Betrachtung der Abb. VIII fällt auf, dass die Gesamtzunahme der Strahlenoxydation mit zunehmender Glyzerinkonzentration zwischen 1 und 8% nur wenig ansteigt. Diese Regel gilt für alle Strahlendosen, auch wenn die Zunahme bei hohen Dosen deutlich grösser ist als bei kleinen. Es besteht offenbar für das aus dem Glyzerin durch die Strahlung gebildete und für die Oxydation aktive Zwischenprodukt eine weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit seiner Bildung, genau so wie dies für praktisch alle Produkte von Strahlenreaktionen in Lösung bekannt ist. Es ist deshalb auch dieses aktive Zwischenprodukt das Ergebnis einer sog. *indirekten* Strahlenoxydation und muss demnach zum weitaus grössten Teil auf die Reaktionsprodukte des Lösungsmittels Wasser zurückgeführt werden. Der geringe Anstieg bei höheren Konzentrationen könnte als direkte Wirkung verstanden werden.

Damit erhebt sich natürlich die Frage nach dem Mechanismus der Reaktionskette:

$$H_2O \rightarrow CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$$

und in ähnlicher Weise nach derselben mit Aceton:

$$H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}.$$

Für die Oxydation von $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ in reiner wässriger Lösung allein wird nach *Krenz* und *Dewhurst* [8] und nach *Hart* [7] bei Gegenwart von O_2 das Schema

$$H_2O \rightarrow H + OH$$
$$H + O_2 \rightarrow O_2H$$
$$OH + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$$
$$H^+ + O_2H + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH$$

angenommen. Dabei werden beide Radikalpartner H und OH berücksichtigt.

Es ist klar, dass dieses Schema für die gut doppelt so hohe Ausbeute bei Gegenwart von Glyzerin und die ebenfalls wesentliche Erhöhung bei Aceton nicht genügen kann.

Butler [1] hat vor kurzem einen neuen Mechanismus des Einflusses des Sauerstoffs vorgeschlagen:

$$O_2 + 4{,}0\ eV \rightarrow 2\ O$$
$$O + H_2O \rightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + 4{,}0\ eV = 2\ OH$$

Dieser Reaktionstypus würde pro Sauerstoffmolekül zu 4 OH-Radikalen führen und wäre in der Lage, die Gesamtausbeute von 4 auf 7 Oxydationen für eine Spaltung des Systems ($H_2O + O_2$) zu erhöhen. Es erscheint wahrscheinlich, dass für die Erhöhung der Strahlenoxydation bei Gegenwart von Lösungsgenossen besonders die Wirkung der freien H-Atome im System verantwortlich gemacht werden kann. So wird nach *Hart* [7] die Ameisensäure in wesentlichem Anteil durch H-Atome in $H_2 + CO_2$ abgebaut. Ähnliche Reaktionsmechanismen könnten auch einen primären Abbau des Glyzerins bewirken, z. B. nach dem Schema

$$CH_2OH\text{–}CHOH\text{–}CH_2OH + H \rightarrow CH_2OHCH_2\text{–}CH_2OH + OH$$

wobei das entstandene OH-Radikal seinerseits zur Oxydation von Fe^{++} Verwendung finden könnte. Schwieriger erscheint das Aufstellen

eines wahrscheinlichen Mechanismus für die Erhöhung der Gesamtoxydation bei Gegenwart von Aceton. Hier sind Angaben vorläufig noch kaum zu machen, da die Verhältnisse der Umsätze in der Gasphase noch keineswegs bekannt sind. Es wäre deshalb sehr wünschenswert, mehr Daten der massenspektroskopischen Untersuchungen an einfachen organischen Verbindungen zur Verfügung zu haben.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufgabe der vorstehenden Arbeit bestand im wesentlichen darin, den Einfluss von chemisch relativ einfachen organischen Verbindungen auf die Strahlenoxydation von Ferrosulfat zu untersuchen. Dazu wurden zwei Verbindungen grundsätzlich ähnlicher Bauart gewählt, von denen die eine (Glyzerin) 3 OH-Gruppen im Molekül enthielt, während die andere (Aceton) keine solchen Gruppen aufwies. Die Untersuchungsergebnisse sind die folgenden:

1) Sowohl Glyzerin als Aceton bewirken als Lösungsgenossen bei Bestrahlung eine Erhöhung der Strahlenoxydation von Fe^{++}-Ion. Dieselbe ist bei Glyzerin wesentlich grösser als bei Aceton.
2) Die Erhöhung der Strahlenoxydation ist weit vorwiegend ein sog. indirekter Strahleneffekt und besteht grundsätzlich in der Bildung eines oxydationsaktiven Zwischenproduktes aus dem Lösungsgenossen über Reaktionen, an denen Reaktionsprodukte des Dispersionsmittels Wasser beteiligt sind.
3) Die Möglichkeiten solcher Zwischenprodukte und Zwischenreaktionen werden unter Berücksichtigung der bestehenden Anschauungen kurz diskutiert, und es kann gezeigt werden, dass der Einfluss des Lösungsgenossen ein räumlich begrenzter ist.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) *Butler:* Exper. 11, 289 (1955)
(2) *W. Duane* und *O. Scheurer:* Le Radium 10, 33 (1913)
(3) *G. Failla:* Amer. J. Röntg. 44, 649 (1940)
(4) *H. Fricke* und *St. Morse:* Amer. J. Röntg. 18, 426 (1927)
(5) *H. Fricke* und *St. Morse:* Amer. J. Röntg. 18, 430 (1927)
(6) *G. Cronheim* und *P. Günther:* Z. phys. Chem. B. 9, 201 (1930)
(7) *Hart E. J.:* Rad. Res. 1. 53 (1954)
(8) *Krenz* und *Dewhurst:* J. Chem. Phys. 17, 1337 (1940)
(9) *Lea:* Actions of Radiations on living cells. Oxford, University Press 1944
(10) *A. Liechti, W. Minder* und *F. Wegmüller:* Radiol. Clin. 14, 167 (1945)
(11) *Mullis, Minder:* Radiol. Clin. 15. 295 (1946)
(12) *G. Schwarz:* Lehrb. Röntgenkde., Bd. 3, S. 71 ff. Leipzig (1932)
(13) *F. Wegmüller:* Diss. phil. II, Bern (1942)
(14) *E. Wertz:* Strahlenther. 68, 136 und 287 (1940)